

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-163825

⑤Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

④公開 平成3年(1991)7月15日

H 01 L 21/302  
B 01 J 19/08  
C 23 F 4/00

F 8122-5F  
Z 6345-4G  
E 7179-4K  
C 7179-4K

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全8頁)

⑭発明の名称 エッチング方法およびエッチング装置

⑰特 願 平2-42957

⑱出 願 平2(1990)2月22日

優先権主張 ⑳平1(1989)8月2日㉑日本(JP)㉒特願 平1-201687

⑳発 明 者 木 下 啓 蔵 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内

㉑出 願 人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目7番1号

㉒代 理 人 弁理士 内 原 晋

## 明 細 書

発明の名称 エッチング方法およびエッチング装置

## 特許請求の範囲

(1) 試料表面へ化学種を供給し、該化学種の試料表面に対する物理的およびまたは化学的作用により試料表面原子を試料表面から脱離せしめることにより、試料表面を蝕刻するエッチング工程において、前記試料表面に供給する化学種をクラスターとして供給することを特徴とするエッチング方法。

(2) クラスター構成原子あるいは分子として、塩素、塩化水素、フッ素、酸素、 $\text{CCl}_4$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{ClF}_3$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$ 等の反応性の高い化学種のうち、少なくとも一種を用いる請求項(1)記載のエッチング方法。

(3) クラスター構成原子あるいは分子として、アルゴン、クリプトン、キセノン等の不活性種のう

ち、少なくとも一種を用いる請求項(1)記載のエッチング方法。

(4) クラスター生成部分と、該クラスター生成部分で生成されたクラスターを導入する真空排気機構を含むエッチングチャンバー部分と、前記クラスターをイオン化する部分と、試料を前記イオン化クラスタービーム中で保持する基盤と、前記イオン化クラスターを基盤に向けて電界により加速する加速電極と、前記イオン化クラスター平行ビーム化するコリメーター部分とを具備することを特徴とするエッチング装置。

(5) 試料表面へ化学種を供給し、該化学種の試料表面に対する物理的およびまたは化学的作用により試料表面原子を試料表面から脱離せしめることにより、試料表面を蝕刻するエッチング工程において、前記試料表面に化学種をクラスターとして供給しつつ、反応性の高い化学種を試料表面に同時に供給することを特徴とするエッチング方法。

(6) クラスター生成部分と、該クラスター生成部分で生成されたクラスターを導入する真空排気機

構を含むエッチングチャンバー部分と、前記クラスターをイオン化する部分と、試料を前記イオン化クラスタービーム中で保持する基盤と、前記イオン化クラスターを基盤に向けて電界により加速する加速電極と、前記イオン化クラスターを平行ビーム化するコリメーター部分と、前記試料と反応性を有するガスを充填した部分と、該反応性ガスをエッチングチャンバー中の基板上の試料表面に必要導入する部分とを具備することを特徴とするエッチング装置。

#### 発明の詳細な説明

##### (産業上の利用分野)

本発明はシリコン、酸化シリコン、窒化シリコン、ガリウムヒ素、W合金、Al合金、Cu合金、Fe-Si-Al合金、NiFe合金、ダイヤモンド、有機化合物等への微細パターン形成のためのエッチング方法およびこれに用いるエッチング装置に関する。

##### (従来の技術)

従来、原子あるいはイオン、分子を用いて試料をエッチングする方法としては、代表的なものと

してはイオンビームエッチングが実用化されている。それは、たとえばL. David Bollinger: Solid State Technology、1983年、1月号99ページに開示されているような装置を用いてエッチングするもので、その概要は第3図に示す如きものである。ここでは第3図を参照して、アルゴンイオンビームを用いて試料をエッチングする方法を説明する。すなわち、イオンソース13中で、カソード14から飛び出した電子15は、マグネット16によるサイクロトロン運動中にボンベから供給されるアルゴンガス11と衝突し、アルゴンイオン12を生成する。前記アルゴンイオンビーム12は、加速電極8によってイオンソース13外のエッチングチャンバー4へ加速され、フィラメント6から放出された電子18と共に基盤9上の試料10へ照射される。ここで前記試料10に衝突したアルゴンイオン12は、試料10表面にスパッタリングを起こし、試料10をエッチングする。

(発明が解決しようとする課題)

(3)

近年、上述した従来のイオンビームエッチングでは、基盤に高エネルギーのイオンが照射されるため、H. R. Deppe他: Solid State Electronics、第20巻、1977年51ページに開示されているように、資料表面結晶性の照射損傷が問題となってきた。本発明者の研究でも、直径2インチの単結晶石英基板に加速電圧1kV、イオン電流密度約1A/cm<sup>2</sup>で照射されたアルゴンイオンビームによって、エッチングを5000Å行った後、表面の電子線回折を行ったところ、エッチング面の深さ方向に最大100Å厚の格子欠陥密度の高い損傷領域が認められた。

そこで損傷が小さくするために、イオンビームエッチング時の加速電圧を低く保ち、イオンが高エネルギーを有しないようにして試料に照射することが考えられるが、大きなイオン電流がとれず十分なエッチング速度が得られないという課題がある。この現象を回避するためには、前記説明中のイオンソースを多数個具備し、多数のイオンビームを同時に試料に照射することの可能な装置

(4)

を開発する必要があるが、このようなことは現実的ではない。

ところで成膜の分野では、金属クラスターイオンビームを用いた成膜が行われている。これは、クラスタービームを基板に照射し、基板上にクラスター構成物質の薄膜を形成する技術である。クラスターとは、原子またはイオンが多数個集合したものである。従って、クラスターをある加速電圧で加速する場合、原子一個当たりの保有運動エネルギーは単独の原子を加速した場合よりも小さいものになる。そのためクラスターイオンビームを成膜に用いた場合、単独のイオンを加速して成膜する場合と比較して、欠陥の少ない良質の膜を形成することが可能である。なお、これらクラスターイオンビームを用いた成膜方法については、高木俊宜: 応用物理、第55巻、第8号、1986年、746ページに開示されているが、現在のところクラスターイオンビームの応用は、成膜の分野に限られているのが実情である。

(5)

(6)

本発明の目的は、クラスターを用いることによりビーム照射による試料表面の損傷を小さくしつつエッチングを進める方法およびこれに用いる装置を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明は、クラスターを試料表面へ供給し、該クラスターの試料表面原子に対する物理的およびまたは化学的作用によりエッチングを行うエッチング方法を提供する。クラスター構成原子としては、塩素、塩化水素、フッ素、酸素、 $\text{CCl}_4$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{ClF}_3$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$ 等の反応性の高い化学種のうち、少なくとも一種構成される。前記のエッチング方法を実現するために、クラスター生成部分と、該クラスター生成部分で生成されたクラスターを導入する真空排気機構を含むエッチングチャンバー部分と、前記クラスターをイオン化する部分と、試料を前記イオン化クラスタービーム中で保持する基盤と、前記イオン化クラスターを基盤に向けて電界により加速する加速電極と、前記イオン化クラスターを平行

ビーム化するコリメーター部分とを具備するエッチング装置を提供する。さらに、クラスター試料表面に供給しつつ、反応性の高いガスを試料表面に供給することによりエッチングを行うエッチング方法を提供する。そのエッチング方法を実現するために、クラスター生成部分と、該クラスター生成部分で生成されたクラスターを導入する真空排気機構を含むエッチングチャンバー部分と、前記クラスターをイオン化する部分と、試料を前記イオン化クラスタービーム中で保持する基盤と、前記イオン化クラスターを基盤に向けて電界により加速する加速電極と、前記イオン化クラスターを平行ビーム化するコリメーター部分と、前記試料と反応性を有するガスを充填した部分と、該反応性ガスをエッチングチャンバー中の基盤上の試料表面に必要量導入する部分とを具備するエッチング装置を提供する。

(作用)

クラスターは、前述のように一原子当たりの保有運動エネルギーは、従来のイオンビームエッチ

(7)

ングにおけるイオンの保有エネルギーに比べて小さい。例えばアルゴンイオンを1kVで加速した場合、保有している運動エネルギーは、1原子(イオン)当たり1000eV程度である。ところがクラスターは、例えば100個の原子から構成されて、全体として一価にイオン化されている場合、1kVの加速電圧で加速したとしても、1原子当たりの保有運動エネルギーはその1/100の10eV程度で、イオンエッチング装置の場合の1000eVの、1/100程度の低エネルギーである。ここでエッチングの初期過程を考えると、試料最表面原子を本来の格子位置から変位させることが必要であるが、それに必要なエネルギーは原子間結合エネルギーの数eV程度であり、クラスターの構成原子においては低エネルギーとはいえ個々の原子の保有しているエネルギー量は前記例から考えると約10eVである。従って、クラスターの衝突により試料最表面原子を試料から脱離させることが可能となり、エッチングを進行させることができる。そして、このような低エネルギーを有したクラスターイオンビームを試料に照

(8)

射した場合には、高エネルギーのイオンビームを照射した場合に比べて試料内部への侵入が起こりにくく、その結果試料表面の結晶性が損傷を受けにくいという特徴がある。本発明者の検討によると、シリコンをエピタキシャル成長させた基板にたいして、アルゴンクラスタービームによるエッチングを行った後、直ちにRHEED(反射高速電子線回折)でエッチング面の結晶性のin-situ評価したところ、エッチング前と殆ど遜色のない高い結晶性を有していた。一方、従来技術であるアルゴンイオンビームでエッチングした場合はRHEEDパターンがハロー状になり、結晶性が低下したことを示していた。このように、クラスタービームを用いたエッチング方法を用いれば、試料表面の結晶性を維持したままエッチングが可能なので、エッチング後にアニール等を行って結晶性を回復する工程が必要なく、実際に製品を製造する場合において工程数を減少し、経費、時間を節減することができる。エッチングの回数が多いときは、その分

(9)

(10)

だけ大幅な工程数の減少が期待できるわけである。

また低損傷性に加え、被エッチング試料と反応性の高い物質で構成されるクラスターを用いる場合には、クラスターから生成した反応性の高いラジカルと前記スパッタリングされた原子あるいは分子との化学反応によるアシスト効果をエッチングに付与できるため、従来のイオンビームエッチング装置と同じ程度の大きさのエッチングレートを得るエッチング方法及び装置を提供でき、また不活性な物質で構成されるクラスターを用いる場合には、エッチング後の試料面に腐食性物質の残存しない、不純物の少ないエッチング面を実現可能なエッチング方法及び装置を提供できる。さらにクラスターの照射と同時に、試料表面上に反応性の高いガスを供給する場合には、クラスターの衝突により不安定化した試料表面原子と、反応性ガスとの間の化学反応が容易に進行し、従来のイオンビームエッチング装置と遜色のない、充分

大きなエッチングレートを持ったエッチング方法及び装置を提供できる。

(実施例)

次に本発明の実施例を図面を参照して説明する。ここではまず実施例1として、 $\text{SF}_6$ クラスターを用いてシリコンをエッチングする場合を示す。第1図は、クラスターを用いてエッチングを行う装置の概略図である。 $\text{SF}_6$ クラスターの生成は以下のように行う。クラスター生成用原料ガスボンベ1から原子 $\text{SF}_6$ ガス17を必要量だけ真空排気機構を有するソースチャンバー2中に送り、そこからクラスター生成用ノズル3を通して、真空排気機構を有するエッチングチャンバー4中に超音速で噴出させる。その結果、 $\text{SF}_6$ が多数個集合した中性クラスター5が生成される。その際、ソースチャンバー2内の圧力が約5torrになるように $\text{SF}_6$ ガス17の流量を調節する。また、クラスター生成用ノズル3の径は0.5mm、クラスター生成時のエッチングチャンバー4内の圧力は $2 \times 10^{-4}$ torrである。

(11)

次に得られた前記中性クラスター5は、フィラメント6から放出される電子の衝撃によってイオン化する。イオン化クラスター7は、加速電極8と基盤9の間の電位差によって加速され、コリメータ19によって平行ビームにされ、前記基盤9に装着されたシリコン試料10と衝突する。加速電圧としては、この場合約1kVである。クラスターのイオン化は、安定なクラスターの個数を選択的に増加させる効果があるため、エッチングレートの安定化に寄与する。

クラスターの衝突によって、前記シリコン試料10においてスパッタリングと表面原子の不安定化が起こり、同時に衝突により分解したクラスターから各種のラジカルが生成し、前記シリコン試料10のスパッタリング物質及び表面不安定原子と反応し、反応生成物が試料表面からガスとして揮発し、エッチングが進行する。シリコン試料10としては2インチのウエハを用いた。この時の基盤9の温度は約50°Cである。エッチングレートは、当然のことながら $\text{SF}_6$ ガス圧、加速電圧等のエッチン

(12)

グ条件に大きく左右されるが、代表的なエッチングレートは、本実施例において $210 \text{ \AA}/\text{min}$ であった。従来の方法であるアルゴンイオンビームエッチングでは、同じ加速電圧下で代表的なエッチングレートは約 $250 \text{ \AA}/\text{min}$ である。さらに、従来のアルゴンイオンビームエッチングを行ったシリコン試料10の表面付近の、高分解能透過電子顕微鏡観察によれば、エッチング後の試料表面付近に多数の転移、ボイド等の欠陥が認められたのに対し、本実施例におけるシリコン試料の場合は、ほとんど欠陥が観察されず、エッチング表面の結晶格子の乱れが、本発明のクラスターを用いたエッチング方法を用いた場合の方が格段に少ないことがわかった。さらに同シリコン試料の走査型電子顕微鏡、走査型トンネル顕微鏡による観察においても、従来のアルゴンイオンビームエッチングの場合には、全エッチング量の3%程度の凹凸がエッチング面に観察されたが、本実施例においては、その凹凸が全エッチング量の1%程度であった。このことは、従来の方法とはほぼ同程度のエッチング

(13)

(14)

レートが基板表面の損傷をより小さくして得られたことを示している。

#### (実施例2)

次にクラスター構成物質を不活性な化学種であるキセノンとしてシリコンをエッチングした場合の実施例を実施例2として示す。装置の概略は実施例1とほぼ同様で、第1図の $\text{SF}_6$ ガス17をキセノンガス17と読み変えればよい。エッチング条件は、加速電圧を1.5kVとした以外はガス圧、クラスター生成用ノズル3の径等の設定は実施例1と同一である。その結果シリコン試料10のエッチングレートとして、 $100\text{\AA}/\text{min}$ が得られ、エッチング面の凹凸は、実施例1と同じ装置による測定によると全エッチング量の2%であった。また本実施例のシリコン試料10の、エッチング後の表面のXPS観察によって塩素、フッ素等の腐食性不純物のピークが観察されなかった。これらのことは、非常に不純物の少ないシリコン表面が低損傷で得られたことを示している。

(15)

管20と反応性ガス導入機構21が追加された形態である。クラスターによるエッチング条件は、加速電圧1.5kVとした以外はガス圧、クラスター生成用ノズル3の径等の設定は実施例1と同一である。

エッチングは、クラスターの衝突によって前記シリコン試料10においてスパッタリングと表面原子の不安定化が起こり、同時に反応性ガス導入感20から塩素ガス22をシリコン試料10に供給し、前記シリコン試料10のスパッタリング物質及び表面不安定原子と反応し、反応生成物が基板表面からガスとして揮発することにより進行する。この時の基板9の温度は約 $60^\circ\text{C}$ 、反応性ガス流量は $10\text{scm}$ である。エッチングレートは、当然のことながらエッチング条件に大きく左右されるが、代表的なエッチングレートは本実施例において $200\text{\AA}/\text{min}$ であった。従来方法であるアルゴンイオンビームによるエッチングでは、同じ加速電圧下で代表的なエッチングレートは約 $250\text{\AA}/\text{min}$ である。さらに、従来のアルゴンイオンビームエッチングを行ったシリコン試料10の表面付近の、高分解能透

(17)

なお上述の実施例1及び実施例2においては、 $\text{SF}_6$ 、キセノンのみを用いた例を示したが、塩素、塩化水素、フッ素、酸素、 $\text{CCl}_4$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{ClF}_3$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$ 等の反応性の高い化学種、あるいは、アルゴン、クリプトン、等の不活性種のうち、少なくとも一種を用いて実施しても構わない。ただこの場合、被エッチング物質によっては、エッチングが進行しない場合もあるので、クラスターの構成種の選択には充分な吟味を行うのが望ましい。

#### (実施例3)

次にクラスター照射と同時に反応性の高いガスを試料表面に供給してエッチングを行う場合の実施例を図面を参照して説明する。第2図は装置の概略図である。ここでは、クラスター構成物質としてアルゴンを、反応性ガスとして塩素を用いてシリコンをエッチングする場合を示す。クラスターの生成方法は実施例1とほぼ同様であり、 $\text{SF}_6$ ガス17をアルゴンガス17と読み変えればよい。また装置は、実施例1のエッチング装置に反応性ガス導入

(16)

過電子顕微鏡観察によれば、エッチング後の試料表面付近に多数の転移、ボイド等の欠陥が認められたのに対し、本実施例におけるシリコン試料の場合は、ほとんど欠陥が観察されず、エッチング表面の結晶格子の乱れが、本発明のエッチング方法を用いた場合の方が格段に少ないことがわかった。さらに同シリコン試料の走査型電子顕微鏡、走査型トンネル顕微鏡による観察においても、従来のアルゴンイオンビームによるエッチングの場合には、全エッチング量の3%程度の凹凸がエッチング面に観察されたが、本実施例においては、その凹凸が全エッチング利用の1%程度であった。このことは、従来の方法とほぼ同程度のエッチングレートが、基板表面の損傷をより小さくして得られたことを示している。

なお、上述の実施例1から実施例3においては、クラスターの生成方法として、ノズルを通した高真空中への噴出に伴う、気体の断熱凝縮による生成方法を用いたが、他の生成方法として極低温に冷却し作製したガスの固体表面に、イオンビー

(18)

ム、電子ビーム、レーザー光等で衝撃を与えクラスターを脱離して生成しても構わない。また同じく反応性の高い化学種で構成されるクラスターの生成方法として、反応性の高い化学種と不活性種の混合物を、ノズル通して高真空中に噴出することにより反応性の高いクラスターを生成する方法を用いても構わない。もちろん反応性の高い化学種で構成されるクラスターと不活性種で構成されるクラスターを同時に用いてもエッチング可能である。また、クラスターのイオン化の方法として、フィラメントからの電子衝撃による方法を示したが、レーザー光等を照射する方法でも構わない。さらにここではクラスターをイオン化、平衡ビーム化して加速する方法を示したが、被エッチング形状に異方性が要求されないならば、イオン化せずにクラスター生成の際の運動エネルギーのみを用いてもエッチングは進行する。

(発明の効果)

以上述べてきたように本発明のエッチング方法では、通常のイオンビームと比較して構成原子ま

たはイオンのエネルギーが1/100程度であるような、クラスターイオンビームの低エネルギー性を用いるため、スパッタリングによる試料表面の損傷を小さくしつつ、多数個の原子またはイオンからなるクラスターを用いることにより実質的なイオン電流を十分に確保できるため、試料表面でのスパッタリングを十分に起こさせることができる。そして、反応性の高い物質で構成されるクラスターを用いる場合には、生成した反応性の高いラジカルと前記スパッタリングされた原子あるいは分子との化学反応によるアシスト効果をエッチングに付与でき、従来のイオンビームエッチング装置と同じ程度の早さのエッチングが実現される。また、不活性な物質で構成されるクラスターを用いる場合には、エッチング後の試料面に腐食性物質の残存しない、非常にクリーンなエッチング面が実現される。さらにクラスター照射と同時に反応性の高いガスを流すことにより、該反応性ガスと前記スパッタリングされた原子あるいは分子との化学反応によるアシスト効果をエッチングに付

(19)

(20)

与でき、従来のイオンビームエッチング装置と同じ程度の早さのエッチングが実現される。

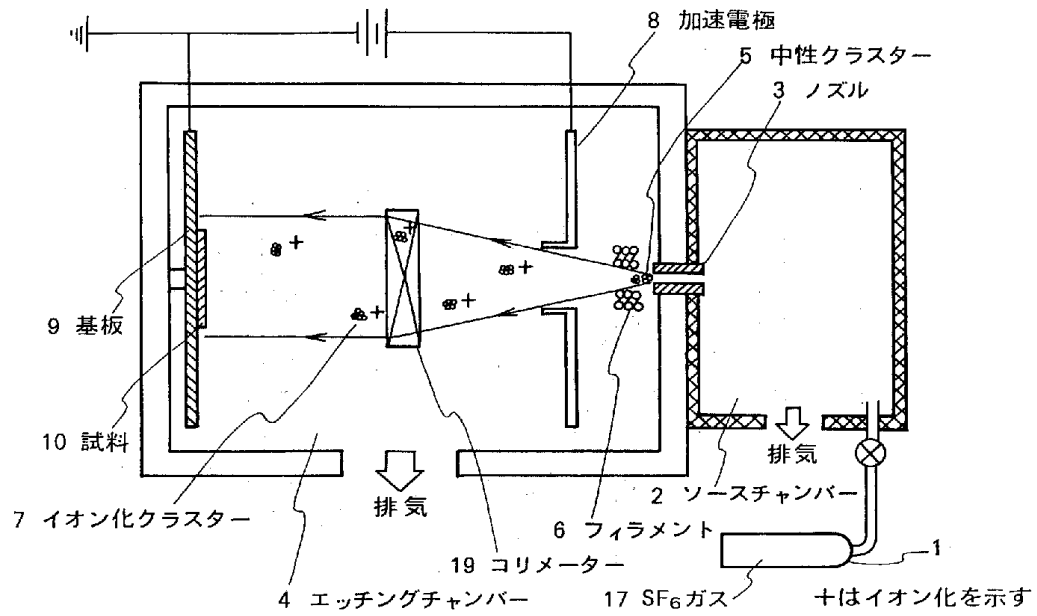
図面の簡単な説明

第1図は、本発明のエッチング方法の実施例1及び実施例2を説明するためのエッチング装置の断面図である。第2図は、本発明のエッチング方法の実施例3を説明するためのエッチング装置の断面図である。第3図は、従来技術を説明するためのイオンビームエッチング装置の断面図である。図中、1: クラスター原料ガスボンベ、2: ソースチャンバー、3: ノズル、4: エッチングチャンバー、5: 中性クラスター、6: フィラメント、7: イオン化クラスター、8: 加速電極、9: 基盤、10: 試料、11: アルゴンガス、12: アルゴンイオン、13: イオンソース、14: カソード、15: 電子、16: マグネット、17: SF<sub>6</sub>ガス、19: コリメータ、20: 反応性ガス導入管、22: 塩素ガスである。

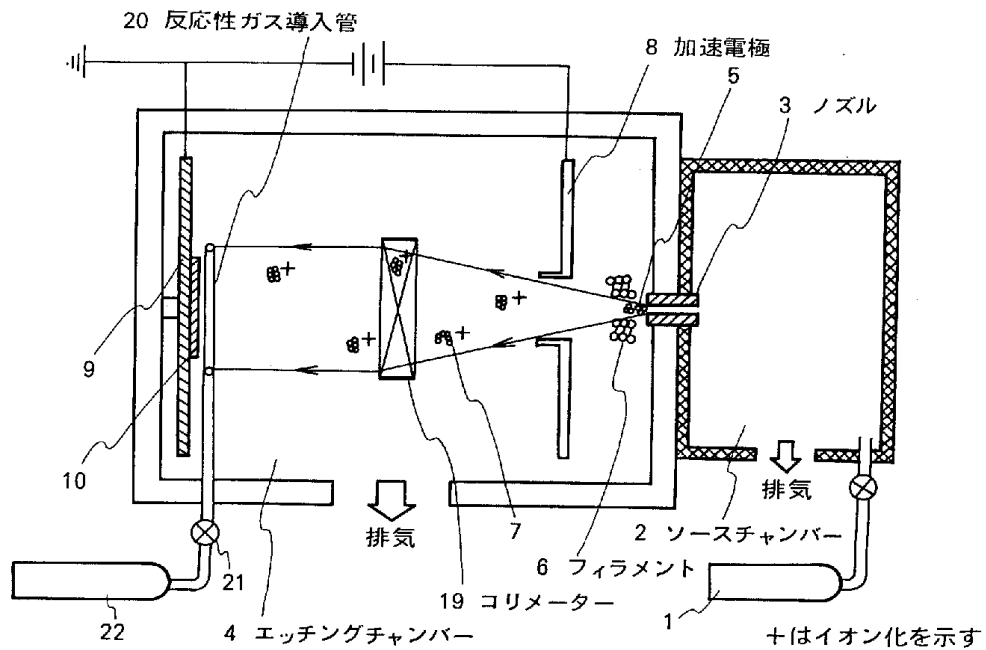
代理人 弁理士 内原 晋

(21)

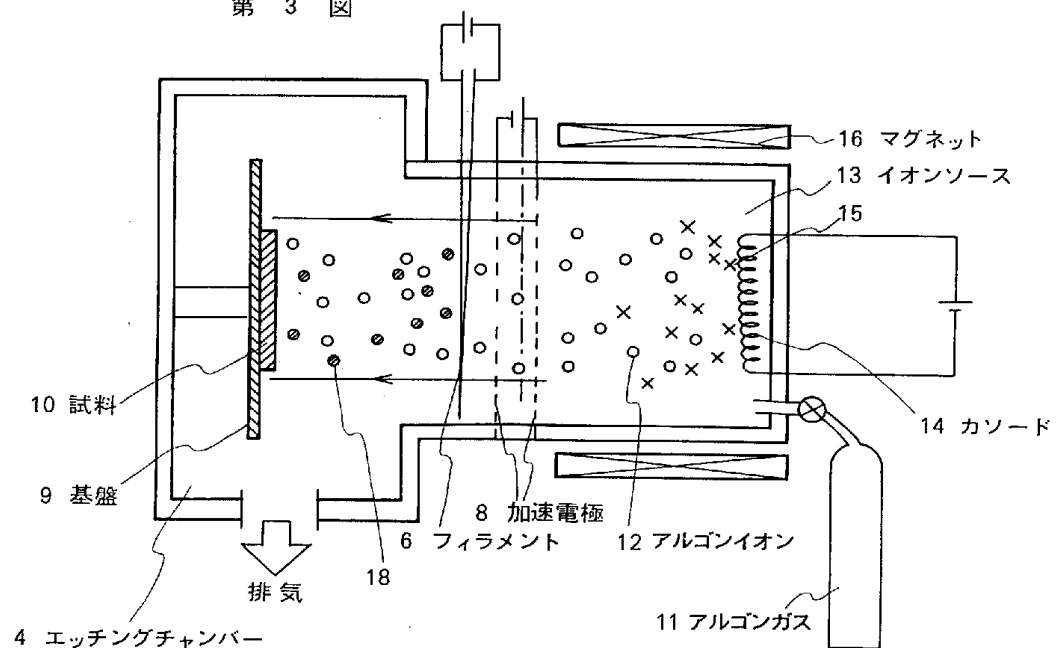
第 1 図



第 2 図



第 3 図





**PAT-NO:** JP403163825A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 03163825 A  
**TITLE:** ETCHING METHOD AND ETCHING  
EQUIPMENT  
**PUBN-DATE:** July 15, 1991

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
KINOSHITA, KEIZO	

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
NEC CORP	N/A

**APPL-NO:** JP02042957  
**APPL-DATE:** February 22, 1990

**INT-CL (IPC):** H01L021/302 , B01J019/08 ,  
C23F004/00

**US-CL-CURRENT:** 216/58

**ABSTRACT:**

PURPOSE: To reduce the damage on a specimen surface caused by sputtering, by a method wherein the low energy property of cluster ion beam is utilized in the etching process of the specimen surface by supplying chemical species in cluster.

CONSTITUTION: Cluster is supplied to a specimen

surface, and etching is performed by using the physical and/or chemical actions of the cluster to specimen surface atoms. The cluster is constituted of at least one kind of chemical species having high reactivity such as chlorine, hydrogen chloride, fluorine, oxygen, CCl<sub>4</sub>, SF<sub>6</sub>, CF<sub>4</sub>, CHF<sub>3</sub>, ClF<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, etc. Stored kinetic energy of one atom of cluster is small as compared with stored energy of one ion in the conventional ion beam etching. By using cluster in this manner, etching can be progressed while the damage of the specimen surface caused by beam irradiation can be reduced.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio